

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 768 150**

②① N° d'enregistrement national : **97 11079**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 08 L 95/00, C 08 K 5/101, E 01 C 7/24

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 05.09.97.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.03.99 Bulletin 99/10.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOCIETE ANONYME D'APPLICA-  
TION DES DERIVES DE L'ASPHALTE SAADA — FR.

⑦② Inventeur(s) : PASQUIER MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NETTER.

⑤④ LIANT BITUMINEUX, COMPOSITION ET UTILISATION.

⑤⑦ On utilise comme fluidifiant ou fluxant, dans un liant bi-  
tumineux anhydre ou en émulsion, des esters méthyliques  
d'acides gras, obtenus notamment par transestérification  
d'huiles végétales. Le durcissement du liant après répanda-  
ge est obtenu non plus par évaporation, mais par réticula-  
tion du fluidifiant en présence de l'oxygène de l'air et d'un  
catalyseur.

On évite ainsi les problèmes de pollution et de sécurité  
occasionnés par l'évaporation des fluidifiants d'origine pé-  
trollière ou carbochimique.

FR 2 768 150 - A1



Liant bitumineux, composition et utilisation

- 5 Les liants bitumineux sont utilisés notamment dans l'industrie routière afin d'assurer la liaison entre les granulats ou entre le support et les granulats. On distingue à cet égard différentes possibilités:
- 10 - Le liant bitumineux est mélangé à chaud avec des granulats, on parle alors d'enrobés à chaud, le liant bitumineux assurant la liaison entre les granulats.
  - Le liant bitumineux est répandu à chaud sur le support, puis les granulats sont répandus sur cette couche bitumineuse qui assure leur collage au support. On parle  
15 alors d'enduits superficiels aux liants anhydres.
  - Le liant bitumineux est mélangé à froid avec les granulats, on parle alors d'enrobés à froid réalisés avec une émulsion aqueuse de produit bitumineux.
  - Le liant bitumineux est répandu à froid, on parle  
20 alors d'enduits superficiels réalisés à l'émulsion aqueuse de liant bitumineux.

Lorsqu'on réalise ces mélanges ou ces répandages il est toujours nécessaire que la consistance du liant soit telle  
25 qu'elle permette un bon mouillage des granulats et qu'ensuite la consistance du liant évolue afin que les enrobés ou les enduits ainsi réalisés acquièrent des performances mécaniques les rendant propres à leur usage routier.

- 30 Une consistance initiale plus fluide du liant est obtenue soit par chauffage du liant bitumineux, soit par fluidification ou fluxage (ces deux termes désignent la même opération, le choix de l'un ou de l'autre étant habituellement fonction de la nature de l'additif) par apport d'un solvant ou fluxant  
35 d'origine pétrolière ou carbochimique, soit par mise en émulsion aqueuse du liant bitumineux, soit par une combinaison des méthodes précédentes.

L'invention concerne plus particulièrement un perfectionnement  
40 ment au procédé par fluidification ou fluxage.

Les solvants actuellement utilisés sont d'origine pétrolière ou carbochimique. Après l'application du liant, ils s'évaporent pour permettre à celui-ci de recouvrer sa consistance élevée. Les solvants ainsi dispersés progressivement dans l'atmosphère entraînent une pollution de celui-ci et des organismes aérobies et une contribution à l'effet de serre. De plus, ils contiennent le plus souvent des composés aromatiques polycycliques dont certains au moins sont reconnus comme mutagènes. L'utilisation de ces solvants participe à l'épuisement des ressources fossiles.

La présence des solvants précités pose également des problèmes de sécurité, car ils abaissent considérablement le point éclair et nécessitent des mesures strictes de protection contre l'incendie au stockage et durant le transport.

Le but de l'invention est de remédier à tout ou partie des inconvénients ci-dessus, sans affecter les performances routières du liant bitumineux ni ses conditions de mise en oeuvre.

L'invention vise notamment un liant bitumineux pour la construction de routes, contenant du bitume et un fluidifiant, et prévoit que le fluidifiant comprend au moins un monoester d'acide gras propre à se transformer chimiquement au contact de l'air, après répandage du liant, pour augmenter la viscosité de celui-ci.

Le terme monoester désigne des esters dont la molécule contient un seul groupe  $-CO-O-$ , par opposition notamment aux triglycérides constitutifs des corps gras, qui sont des triesters d'acides gras.

Les monoesters d'acide gras ne sont ni toxiques ni nuisibles à l'environnement et possèdent un point éclair de l'ordre de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , au lieu de  $50\text{ à }85\text{ }^{\circ}\text{C}$  environ pour les fluidifiants ou fluxants pétroliers ou carbochimiques. Ils peuvent être obtenus par transestérification à partir d'huiles végétales qui sont des produits renouvelables, de sorte que leur

utilisation ne contribue pas à l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique et à l'effet de serre. Au contraire, l'incorporation dans la route de produits dérivés des plantes, qui consomment du gaz carbonique pour la synthèse chlorophyllienne, contribue à la diminution de celui-ci.

Les huiles végétales sont issues de la trituration de différentes sortes de graines. Chimiquement elles se présentent sous la forme de triglycérides, c'est-à-dire de triesters résultant de la condensation de trois molécules d'acide gras et d'une molécule de glycérol. Les acides gras peuvent comporter des doubles liaisons carbone-carbone en nombre variable selon la plante dont provient l'huile. Les acides gras et les esters correspondants possèdent un pouvoir réducteur qui est fonction du nombre de doubles liaisons et de la proximité de celles-ci dans la chaîne hydrocarbonée. Ce pouvoir réducteur est mesuré par l'indice d'iode, et se manifeste par une polymérisation sous l'action de l'oxygène, qui entraîne un épaissement et un durcissement. Ce phénomène est connu sous le nom de siccativation. La polymérisation peut être catalysée par des sels métalliques, notamment des sels organiques de cobalt, de manganèse et de zirconium.

Alors que les triglycérides, notamment sous forme d'huiles végétales, ne permettent pas de fluidifier convenablement les liants bitumineux, ce résultat est obtenu en utilisant des monoesters, notamment méthyliques, qui peuvent être obtenus par transestérification à partir de ces huiles.

Les esters méthyliques résultant de la transestérification des huiles végétales au moyen de l'alcool méthylique sont des produits connus, qui ont été développés initialement en tant que substituts du gazole.

Les monoesters utilisés dans l'invention peuvent également être obtenus à partir d'huiles animales, ou d'autres sources.

On constate que les monoesters d'acides gras sont de bons solvants du bitume, même à froid, et que leur faible viscosité leur confère un pouvoir fluxant équivalent ou même supérieur à celui des fluxants d'origine pétrolière couramment utilisés.

En revanche, ces esters ne sont pas volatils, leur température initiale de distillation étant supérieure à 300 °C. Ils présentent une excellente biodégradabilité.

10

En l'absence d'évaporation de solvants, l'augmentation de consistance du liant après répandage fait appel à des réactions chimiques en présence de l'oxygène de l'air. Ces réactions, catalysées de manière connue par des sels métalliques, comprennent la formation de ponts peroxyde -O-O- sur les chaînes insaturées des acides gras. Ces ponts sont instables et conduisent à la formation de radicaux libres, qui attaquent d'autres chaînes, réalisant par propagation une polymérisation-réticulation des esters.

20

Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémentaires ou alternatives, sont énoncées ci-après:

- Le fluidifiant comprend au moins un monoester d'un acide gras et d'un alcool comportant au plus 4 atomes de carbone.

25

- Ledit ou lesdits monoesters, ou l'huile dont ils proviennent, possèdent un indice d'iode supérieur ou égal à 120. L'indice d'iode permet de classer la réactivité des huiles et de leurs esters vis-à-vis de l'oxygène de l'air et d'évaluer leur aptitude à durcir et à former des films. Il représente la masse d'iode en grammes susceptible d'être fixée par 100 grammes d'huile.

30

- Le liant contient en outre au moins un catalyseur de la polymérisation du fluidifiant sous l'action de l'oxygène, tel qu'un octoate ou naphthénate de cobalt, de manganèse ou de zirconium.

35

- Le liant contient comme catalyseur un mélange d'au moins deux sels de métaux différents.

5 - Le liant est sous forme d'une émulsion composée d'une phase bitumineuse et d'une phase aqueuse, le fluidifiant et le cas échéant le catalyseur étant contenus dans la phase bitumineuse.

10 Les caractéristiques et avantages de l'invention seront exposés plus en détail dans la description donnée ci-après de quelques exemples de réalisation, en se référant au dessin annexé, sur lequel la figure unique reproduit des courbes montrant l'évolution dans le temps de la consistance d'un liant connu et d'un liant selon l'invention.

15 Tous les liants décrits dans les exemples ci-après sont réalisés à partir de bitumes provenant de la raffinerie de Lavéra de la Société BP.

20 Les pourcentages sont donnés en masse.

Exemple 1:

25 On prépare un liant de référence 1 ayant la composition suivante, utilisé couramment pour réaliser des enduits superficiels:

- bitume 180/220      91 %  
- BP-Flux              9 %.

30 BP-Flux est la dénomination commerciale d'un fluxant commercialisé par la Société BP, qui est un mélange de solvants aromatiques polynucléaires obtenu comme sous-produit de craquage dans les raffineries.

35 On prépare également un liant 1 ayant la composition suivante, choisie de telle manière qu'il présente, comme le liant de référence, une viscosité initiale d'environ 110 s, mesurée à 40 °C selon la norme NF T66-005:

- bitume 180/220              91 %

- ester méthylique de colza 8,82 %
- octoate de cobalt 0,18 %.

L'expression "ester méthylique de colza" désigne un mélange  
 5 d'esters méthyliques obtenu par transestérification de  
 l'huile de colza par le méthanol.

Des échantillons de ces deux liants ont été étalés en couches  
 de 1 mm et ont été conservés à la température de 10 ou 20 °C.  
 10 Pour chaque couche, on a mesuré le point de ramollissement  
 bille et anneau selon la norme française NF T66-008, après 3,  
 7, 14 et 31 jours. Les résultats sont donnés dans le tableau  
 1 et sur la figure, où les courbes A, B, C et D correspondent  
 respectivement au liant 1 à 10 °C, au liant 1 à 20 °C, au  
 15 liant de référence à 10 °C et au liant de référence à 20 °C.

Tableau 1

	Température (°C)	Temps (j)	Bille et anneau (°C)	
			Référence 1	Liant 1
20	10	3	25,1	20,55
	10	7	29,3	25,35
	10	14	31,25	26,55
	10	31	33,3	27,65
25	20	3	27,45	23,05
	20	7	31,25	26,35
	20	14	34,3	29,5
	20	31	37,5	32,55

Bien que l'huile de colza ait un indice d'iode relativement  
 30 faible inférieur ou égal à 120, et ne soit pas classée parmi  
 les huiles siccatives, l'utilisation comme fluidifiant des  
 esters méthyliques qui en dérivent conduit à une évolution de  
 la consistance comparable à celle du liant classique.

Exemples 2 à 4:

On prépare des liants 2 à 4 ayant la composition générale suivante:

- 5    - bitume 70/100        91    %  
     - ester méthylique    8,8 %  
     - octoate de cobalt   0,2 %,

en utilisant des esters méthyliques dérivés de différentes huiles végétales et ayant des indices d'iode différents, à savoir:

- 10    - liant 2: huile de tournesol, indice d'iode environ 120;  
     - liant 3: huile de lin, indice d'iode environ 180;  
     - liant 4: huile de tournesol isomérisée, indice d'iode environ 140.

15

Le traitement d'isomérisation a pour effet d'augmenter le nombre de doubles liaisons adjacentes et par conséquent l'indice d'iode.

- 20    Bien que les exemples ci-dessus utilisent un seul sel métallique comme catalyseur, il peut être avantageux de combiner des sels de différents métaux choisis notamment parmi le cobalt, le manganèse, le zirconium et le calcium, de manière à permettre une siccativation à coeur en évitant un  
25    effet de peau.

Exemple 5:

- On prépare un liant sous forme d'émulsion bitumineuse en  
30    mélangeant une phase bitumineuse et une phase aqueuse.

- Des émulsions de bitumes, éventuellement modifiées et/ou fluxées, sont utilisées pour des enduits superficiels d'usure. Les techniques à l'émulsion permettent de s'affranchir dans une certaine mesure des contraintes climatiques et  
35    d'allonger les périodes d'exécution de l'enduit au cours de l'année (essentiellement au printemps et à l'automne). Dans ce cas, le fluxage apporte une consistance initiale faible



facilitant la mise en place des granulats lors de la réalisation de l'enduit (mise en place de la "mosaïque").

Ici encore, selon l'invention, on utilise à cet effet des  
5 esters méthyliques d'huiles végétales, en choisissant un catalyseur de siccativation insensible à l'hydrolyse lors de la formulation de l'émulsion, notamment l'octoate de cobalt. On cumule alors les avantages sanitaires et écologiques cités plus haut et les avantages d'une technique à froid, à savoir  
10 moindre consommation d'énergie et meilleure sécurité lors de la mise en oeuvre grâce à l'absence de températures élevées.

Dans l'exemple, la phase bitumineuse de l'émulsion a la composition pondérale suivante, calculée par rapport à la  
15 masse totale de l'émulsion:

- bitume	57,9 %
- ester méthylique de tournesol	2 %
- octoate de cobalt à 6 % de Co	0,1 %.

20 La composition de la phase aqueuse est la suivante:

- Émulsamine L60	0,2 %
- acide chlorhydrique à 37 %	0,2 %
- eau	39,6 %.

25 Émulsamine L60 est la désignation commerciale d'un émulsifiant fourni par la Société CECA.

Ces deux phases sont portées respectivement à 145 °C et à 35 °C et mélangées dans un moulin colloïdal afin d'obtenir  
30 une émulsion.

Des mesures du point de ramollissement bille et anneau ont été effectuées selon la norme française NF T66-008 sur des échantillons des liants 1 à 5, comparativement à un liant de  
35 référence 2 ayant la composition suivante:

- bitume 70/100	91 %
- BP-Flux	9 %.

Des couches de 1 mm des différents échantillons ont été exposées ensemble à l'extérieur et à l'air libre, en été et

à l'abri du soleil, ce qui représente des conditions proches de la réalité. L'émulsion du liant 5 avait préalablement été rompue par évaporation pendant quelques heures en laboratoire.

5

Les résultats en fonction du temps sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

10

Temps (j)	Bille et anneau (°C)				
	Référence 2	Liant 2	Liant 3	Liant 4	Liant 5
7	30,4	27,9	28,5	28,2	29,1
14	37,2	32,3	36,4	34,0	37,2
28	39,9	35,2	35,7	35,2	41,5

15

Ces résultats montrent pour tous les exemples une cinétique très proche de celle de la référence et parfaitement acceptable sur les chantiers.

20

#### Exemple 6:

Cet exemple concerne un liant destiné à l'enrobage de granulats.

25

La composition du liant est la suivante:

- bitume 86,7 %
- ester méthylique de tournesol 12 %
- naphténate de cobalt à 6 % de Co 0,5 %
- octoate de zirconium à 18 % de Zr 0,8 %.

30

Ce liant permet l'enrobage de formules denses ou ouvertes, les granulats étant préchauffés à environ 100 °C. L'enrobé obtenu peut être conservé quelque temps.

35

L'enrobage par des liants en émulsion est également possible.

On constate que les émulsions bitumineuses selon l'invention sont beaucoup plus fines et mouillent mieux les granulats que

les émulsions bitumineuses connues. Ceci est dû au caractère fortement polaire des monoesters d'acides gras, qui favorise l'émulsification.

Revendications

1. Liant bitumineux pour la construction de routes, contenant du bitume et un fluidifiant, caractérisé en ce que  
5 le fluidifiant comprend au moins un monoester d'acide gras propre à se transformer chimiquement au contact de l'air, après répandage du liant, pour augmenter la viscosité de celui-ci.
- 10 2. Liant selon la revendication 1, dans lequel le fluidifiant comprend au moins un monoester d'un acide gras et d'un alcool comportant au plus 4 atomes de carbone.
- 15 3. Liant selon la revendication 1, dans lequel le fluidifiant comprend au moins un monoester méthylique d'acide gras.
- 20 4. Liant selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le fluidifiant comprend un mélange de monoesters d'acides gras obtenu par transestérification d'une huile animale ou végétale.
- 25 5. Liant selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit ou lesdits monoesters, ou ladite huile, possèdent un indice d'iode supérieur ou égal à 120.
- 30 6. Liant selon l'une des revendications précédentes, contenant en outre au moins un catalyseur de la polymérisation du fluidifiant sous l'action de l'oxygène.
- 35 7. Liant selon la revendication 6, contenant comme catalyseur un mélange d'au moins deux sels de métaux différents.
8. Liant selon l'une des revendications précédentes sous forme d'une émulsion composée d'une phase bitumineuse et d'une phase aqueuse, le fluidifiant et le cas échéant le catalyseur étant contenus dans la phase bitumineuse.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2768150

N° d'enregistrement  
national

FA 547523  
FR 9711079

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 2 877 129 A (H.F. HARDMAN) 10 mars 1959 ---	
A	US 3 366 500 A (KRACAUER PAUL) 30 janvier 1968 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 mai 1998		Leroy, A
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un  autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication  ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure  à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date  de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 150 (3.82) (P4C13)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**